LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES D'ÉTHERS-SELS ORGANIQUES ALIPHATIQUES. MODES DE VIBRATION ET STRUCTURE DU GROUPEMENT CARBOXYLE DANS CES COMPOSÉS

Par JEAN LECOMTE.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Les spectres d'absorption infrarouges d'une trentaine d'éthers-sels organiques aliphatiques indiquent que ceux-ci possèdent en commun un certain nombre de maxima qui leur sont propres. Pour les attribuer à des vibrations, soit de la chaîne carbonée, soit du groupement carboxyle, on part de l'analyse des vibrations du formiate de méthyle, qui peut être poussée assez loin. En admettant, pour ce composé, comme pour tous les autres éthers-sels, l'existence de deux formes moléculaires, on peut, d'après les fréquences observées dans l'infrarouge et dans le spectre de diffusion, obtenir des indications précises sur les fréquences propres et la structure du groupement carboxyle dans les éthers-sels; ces fréquences propres et cette structure s'avèrent fort différentes de ce qu'elles sont dans les sels métalliques des mêmes acides organiques.

I. Dans l'intervalle de fréquence 600-1700 cm^{-1}, dont nous nous occuperons ici, on connaît les spectres d'absorption infrarouges d'un assez grand nombre d'éthers-sels de la série aliphatique. Ils ont été déterminés, à l'état de vapeur, par Titeica [1] et, à l'état liquide, par Coblentz [2], Weniger [3] et par nous-même [4]. Nous avons examiné à nouveau les spectres de composés déjà étudiés par nous, et nous avons complété les séries par des déterminations nouvelles. Grâce à la mise en œuvre de spectromètres enregistreurs, qui ont été décrits précédemment [5], nous disposons actuellement d'un champ de recherches plus vaste et d'une précision plus grande qu'au cours de nos premières recherches. Notons seulement que, pour des fréquences supérieures à 1250 cm^{-1} environ, la faible dispersion de nos appareils nous oblige à ne donner que des indications provisoires sur les positions des bandes.

Pour tout ce qui concerne la technique, nous renverrons à nos articles antérieurs [5]. Il suffit d'indiquer que les éthers-sels aliphatiques se présentent comme des corps fort absorbants dans notre région, puisque leurs spectres s'obtiennent avec des épaisseurs comprises seulement entre 0,01 et 0,05 mm. Les résultats ont été groupés en tableaux, qui donnent, suivant l'usage, les positions des maxima d'absorption au moyen de traits, dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité des bandes (*fig.* 1 à 5). Nous y avons joint les spectres Raman, déterminés par d'autres auteurs (Bibliographie dans *Kohlrausch, Smekal-Raman Effekt*, Ergänzungsband, 1938).

Un examen, même rapide de ces tableaux, indique que chacun des groupes d'éthers-sels, formiates, acétates... valérianates, possède des régularités spectrales remarquables, dont les fréquences moyennes sont réunies dans le tableau suivant :

Formiates...	750	830	920	1030	1150	1380	cm^{-1}
Acétates....	610	630	725-780	840	920		»
	950	1030	1240	1380			»
Propionates.	585	615	730	800	840		»
	950	1015	1060	1175	1380		»
Butyrates...	590	630	750	790	850 (?)		»
	920	1000 (?)	1085	1180			»
Valérianates.	595	630	720	790 (?)	830	875	»
	955	1000	1100	1170	1250	1430	»

Tous ces composés, sans exception, donnent lieu, en plus, à une très forte absorption vers 1820-1730 cm^{-1}.

A mesure que l'on s'élève dans la série, le nombre des termes étudiés diminue, ce qui a pour conséquence une fixation moins sûre de certaines régularités.

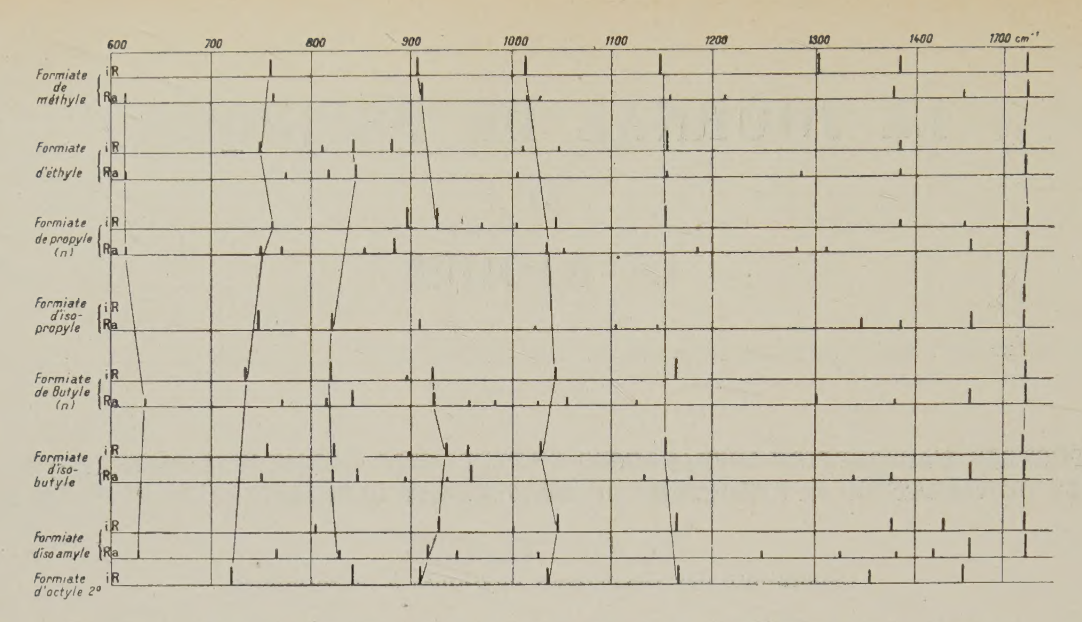


Fig. 1. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les formiates.

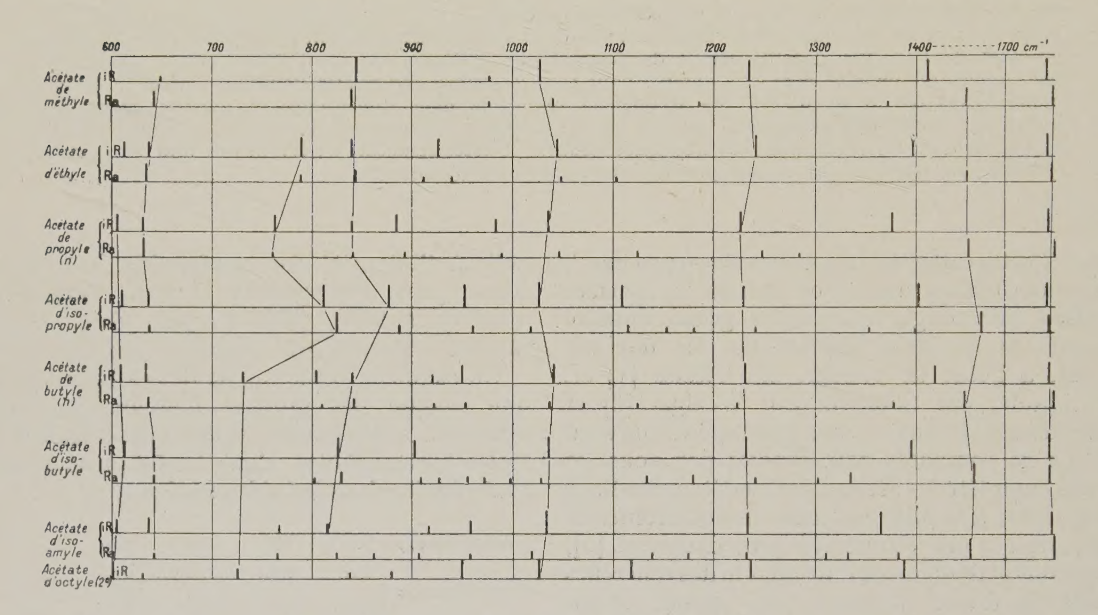


Fig. 2. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les acétates.

D'ailleurs, le spectre se complique visiblement par la présence de bandes dues à l'allongement de la chaîne carbonée, quand on passe des formiates aux valérianates, ou du formiate de méthyle par exemple, aux formiates d'éthyle... d'octyle.

II. Lorsque l'on compare les spectres d'absorption infrarouges des éthers-sels précédents avec ceux d'autres composés, possédant une chaîne carbonée analogue, on constate que *les régularités, près de* 600, 630, *entre* 1000 *et* 1100, *entre* 1100 *et* 1240, *et vers* 1730 cm^{-1}, *appartiennent en propre aux éthers-sels : elles sont donc caractéristiques*, ainsi que d'autres auteurs et nous-même l'avions remarqué, au moins pour certaines d'entre-elles, *de la présence du groupement carboxyle*, COO, *dans la molécule.* Ce résultat est fort important, car il indique que nous pouvons, jusqu'à un certain point, faire abstraction du reste des atomes de la molécule et étudier à part le groupement carboxyle.

On a, depuis longtemps, noté que, toutes les fois que le carbone se trouve « doublement lié » à l'oxygène

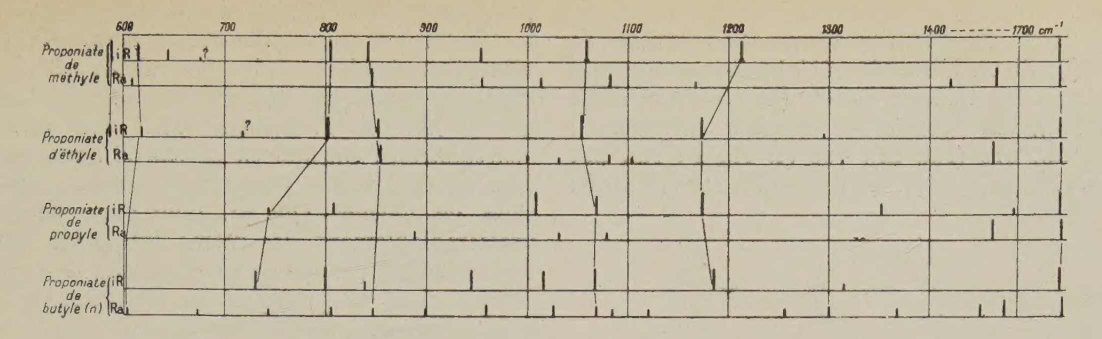


Fig. 3. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les propionates.

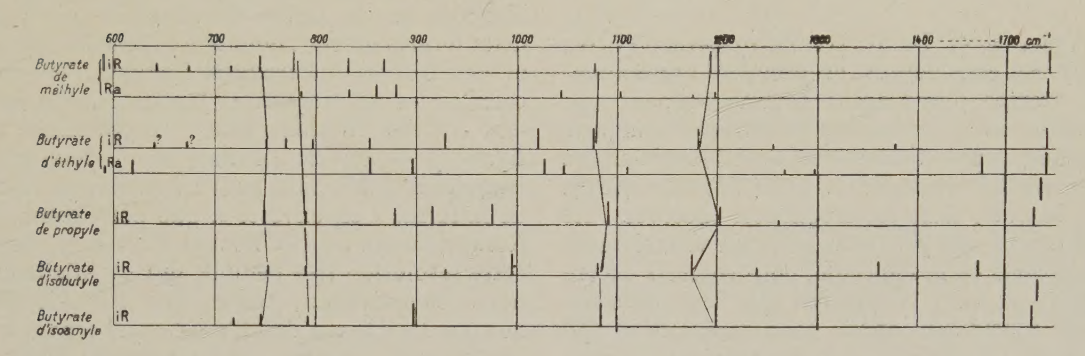


Fig. 4. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les butyrates.

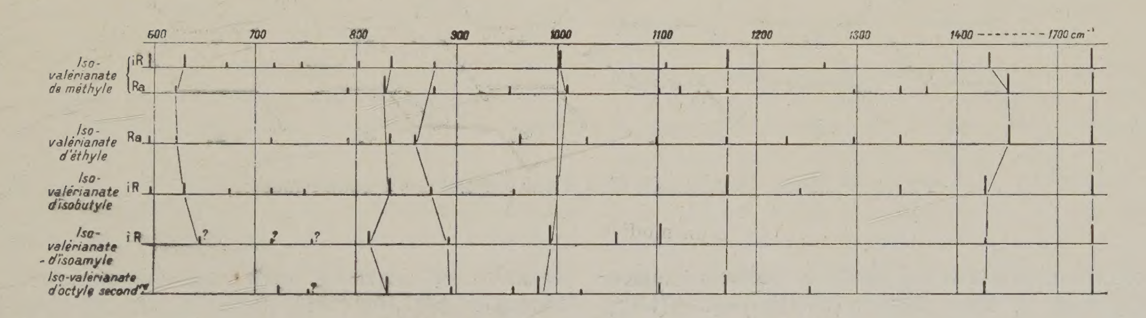


Fig. 5. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les iso-valérianates.

(C=O), il apparaît, aussi bien dans les spectres infrarouges que dans les spectres de diffusion, une forte raie vers 1700-1730 cm^{-1}. Il n'est pas douteux que la très forte absorption que nous trouvons dans cette région pour tous les éthers-sels se rapporte à une vibration de cette nature. Sa fréquence apparaît pratiquement indépendante du reste de la molécule. On observe d'ailleurs, dans le proche infrarouge, les harmoniques successifs de cette vibration.

Pour les autres suites, les interprétations restent, jusqu'ici, beaucoup plus vagues et incertaines. Ainsi, on a parfois recherché si, à côté de la liaison C=O, il ne pouvait pas exister des fréquences dues à des vibrations C—O du carbone « simplement lié » à l'oxygène. De leur côté, relativement aux autres régularités, les unes (bande vers 620 cm^{-1} par exemple) ont été attribuées au groupement carboxyle, sans préciser la nature de la vibration correspondante, pour les autres, les auteurs ont indiqué qu'il s'agissait de vibrations de valence de la chaîne carbonée (entre 800 et 1110 cm^{-1}), ou de vibrations de déformation des groupements CH^2 ou CH^3 (entre 1300 et 1450 cm^{-1}). Ces conclusions, à l'établissement desquelles nous avions d'ailleurs contribué antérieurement, ne sont pas inexactes, mais elles ne permettent pas une interprétation précise du spectre.

III. Afin d'essayer de débrouiller la question, nous partirons du premier terme, le formiate de méthyle (¹). Si on laisse de côté les fréquences qui caractérisent les liaisons C—H (de valence et de déformation), on trouve les valeurs suivantes : 334 (Ra, m), 610 (Ra, m), 760 (I. R., F; Ra, m), 836 (I. R., F), 904-910 (I. R., F; Ra, F), 1012 (I. R.,F; Ra, f), 1145-1157 (I. R., F; Ra, f), 1717-1730 (I. R., F; Ra, F). En considérant, en première approximation, les atomes d'hydrogène comme formant une masse unique avec les atomes de carbone auxquels ils sont reliés, nous arrivons à un modèle moléculaire à quatre masses vibrantes : O=(CH)—O—(CH^3). Laissant de côté, dans les fréquences observées, les trois plus basses, qui proviennent vraisemblablement de déformations de la molécule, nous sommes encore en présence de *cinq* fréquences que leur intensité permet de considérer comme fondamentales et qui d'après leurs fréquences, sont à considérer comme provenant d'oscillations de valence. Or, le modèle moléculaire à quatre masses ne comporte que trois vibrations fondamentales de valence. Si l'on veut expliquer toutes les bandes mesurées, il faut admettre que *le formiate de méthyle existe sous deux formes moléculaires, l'une dite en cuvette et l'autre en chaise* (*fig.* 6). On prévoit alors six fréquences fondamentales de valence (*fig.* 7), dont l'une possède très vraisemblablement la même fréquence dans les deux modèles (fréquence C=O voisine de 1730 cm^{-1}). Il reste alors cinq fréquences distinctes, ce qui est bien le nombre observé.

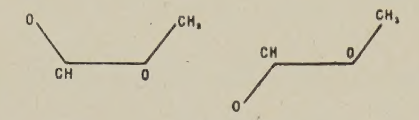


Fig. 6. — Formes de la molécule de formiate de méthyle.

Le seul élément de symétrie peut être, pour le formiate de méthyle, le plan de la molécule (si toutefois elle est plane, ce qui paraît vraisemblable). Dès lors, les six modes de vibration de chacune des deux formes doivent donner à la fois des raies Raman et des bandes infrarouges. Lorsque l'on cherche à calculer les six fréquences fondamentales de chacun des modèles moléculaires — représentées dans la figure 7 — on est conduit à un déterminant du cinquième ordre, tant pour les modes de vibration ω_i de la forme « en cuvette », que pour ceux ω'_i, de la forme « en chaise » (i variant de 1 à 5). Pour éviter cette résolution très pénible, qui n'a d'ailleurs été, à notre connaissance, tentée que par Mizushima et Morino dans le cas du chloro-bromo-éthane-1.2, nous partirons de modèles moléculaires simplifiés.

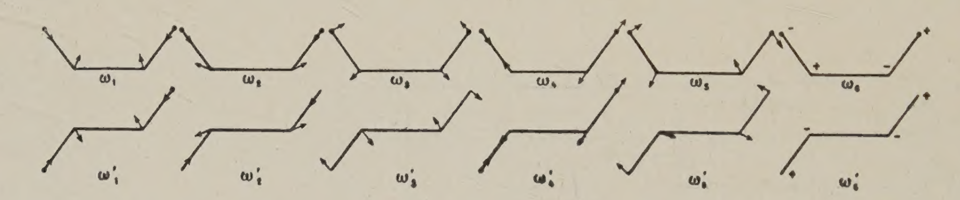


Fig. 7. — Modes de vibration d'un modèle angulaire à quatre masses.

a. Nous considérerons d'abord le modèle moléculaire angulaire à trois masses (O=CH)—O—(CH^3), qui possède, on le sait, trois modes fondamentaux de vibration (*fig.* 8). En adoptant des forces de valence et de déformation, respectivement de $4,14.10^5$ et $1,7.10^4$ dynes/cm, et un angle voisin de 95°, on calcule les fréquences propres de 597, 920 et 1150 cm^{-1}.

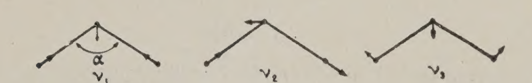


Fig. 8. — Modes de vibration d'un modèle triatomique angulaire.

(¹) Titeica avait déjà tenté une interprétation de ce spectre, mais son modèle linéaire paraît un peu trop simplifié pour conduire à des conclusions probantes.

D'autre part, avec le même modèle, mais avec des forces de $4,36.10^5$ et de $2,87\ 10^4$ dynes/cm, et un angle voisin de 120°, on trouve des nombres de 331, 836 et 1020 cm^{-1}. Avec l'ensemble des deux formes, on aboutit donc ainsi à des fréquences voisines de celles qui ont été mesurées.

b. Pour arriver à une image plus exacte de la réalité, nous nous adresserons ensuite à un modèle angulaire à quatre masses symétriques $X—Y—Y—X$, avec lequel, pour obtenir un ordre de grandeur des fréquences des différentes vibrations, nous avons adopté comme masses vibrantes

$$X = 16, \qquad Y = 14,$$

et comme forces de liaison de valence

$$f_{X-Y} = f_{Y-Y} = 4,2.10^5 \text{ dynes/cm.}$$

La constante de déformation et l'angle $\widehat{XYY}$ ont

été pris, dans un cas, égaux à 8.10^4 dynes/cm et 120°, et, dans l'autre cas, égaux à 10^5 dynes/cm et 90°.

$\omega_1 = 1182$, $\omega_2 = 824$, $\omega_3 = 298$, $\omega_4 = 1133$, $\omega_5 = 688$ cm⁻¹
$\omega'_1 = 1250$, $\omega'_2 = 948$, $\omega'_3 = 482$, $\omega'_4 = 979$, $\omega'_5 = 478$ cm⁻¹

Lorsque l'on considère ensuite un modèle symétrique, dans lequel les forces de liaison $X—Y$ sont augmentées, ce que nous représentons schématiquement par $X{=}Y—Y{=}X$, on sait, d'après les calculs de Trenkler [9], que toutes les vibrations, mais surtout ω_1 et ω'_1, ω_4 et ω'_4, éprouvent une élévation notable de fréquence. Si l'on considère le modèle dissymétrique $X{=}Y—Y—X$, comparable au formiate de méthyle, on peut adopter, d'après les calculs approximatifs précédents, les identifications suivantes :

$\omega_1\omega'_1$: 1717-1730 cm⁻¹, $\omega_2\omega'_2$: 836 et 904-910 cm⁻¹,
$\omega'_4\omega_4$: 1012 et 1145-1157 cm⁻¹,
$\omega_3\omega'_3$: 334 et 610 cm⁻¹, ω_5 : 760 cm⁻¹.

On arrive ainsi à attribuer à tous les modes de vibration, prévus par la théorie, des fréquences observées, sauf pour ω_6 et ω'_6, et ω'_5. En ce qui concerne ce dernier, le calcul approximatif que nous avons donné laisse prévoir un ordre de grandeur de 475 à 500 cm⁻¹, c'est-à-dire en dehors de notre région d'étude. Les spectres de diffusion de beaucoup d'éthers-sels homologues présentent d'ailleurs une raie dans cette région, qui pourrait par suite correspondre à ω'_5.

Les modes de vibration ω_1 et ω'_1 représentent ainsi presque uniquement une vibration C=O; pour ω_2 et ω'_2, on peut les considérer, en première approximation, comme provenant des mouvements des deux parties de la molécule l'une par rapport à l'autre (O=CH)—(O—CH^3). L'ordre de grandeur de la fréquence correspondante confirme ce résultat, que nous avions déjà indiqué à propos d'autres composés (nitrates d'alcoyles [8]) que l'oxygène peut remplacer un maillon de la chaîne carbonée sans changer notablement les fréquences, ce qui indique l'existence de forces de liaison et d'angles de valence assez voisins de ceux d'une chaîne carbonée.

c. Nous avons essayé de voir, en séparant, d'une manière d'ailleurs incorrecte, le groupement triatomique angulaire O=C—O du reste de la molécule, s'il était possible de calculer des forces de liaison et des angles de valence acceptables, en utilisant les fréquences observées.

Avec les fréquences 1730 et 1020 cm⁻¹, représentant les vibrations ν_1 et ν_2 (*fig.* 8), on calcule pour la vibration de déformation ν_3 les nombres suivants :

$f_2 = 4.10^5$,	$4{,}1.10^5$,	$4{,}5.10^5$	dynes/cm;
$f_1 = 11{,}81.10^5$,	$11{,}81.10^5$,	$11{,}81.10^6$	»
$\nu_3 = 388$,	339 cm⁻¹,	imaginaire;	
$d = 1{,}38.10^4$,	$1{,}124.10^4$ dynes/cm.		

f_1, force de liaison C=O f_2, force de liaison C—O. *d*, force de liaison tendant à conserver l'angle α. L'angle α est voisin de 112° pour $f_2 = 4{,}1.10^5$ dynes/cm. Nous rappelons que la fréquence observée pour ν_3 est 334 cm⁻¹.

Avec les fréquences 1730 et 1160 pour ν_1 et ν_2, on calcule de même la fréquence ν_3 de la vibration de déformation correspondante

$f_2 = 4.10^5$,	$4{,}5.10^5$,	5.10^8	dynes/cm;
$f_1 = 11{,}81.10^5$,	$11{,}81.10^5$,	$11{,}81.10^5$	»
$\nu_3 = 623$,	591,	485;	
$\alpha = 123°$,	120°,	115°	environ;
$d = 1{,}78.10^4$,	$1{,}38.10^4$,	$1{,}08.10^4$	dynes/cm.

La première ou la deuxième série de valeurs conduisent ainsi à une fréquence voisine de celle qui a été observée (610 cm⁻¹).

Quoiqu'il ne faille pas prendre ce calcul comme rigoureux, à beaucoup près, il indique néanmoins que le groupement O=C—O conserve, dans les éthers-sels aliphatiques, une certaine individualité qui se traduit, dans les déterminations, par la constance de régularités que nous avons observées (1).

IV. Nous allons maintenant passer en revue rapidement les différents éthers-sels aliphatiques, en utilisant l'analyse précédente du spectre du formiate de méthyle, pour obtenir une interprétation des fréquences observées. Nous admettrons qu'il existe, ici encore, deux formes moléculaires.

Une autre preuve de la présence simultanée de deux formes moléculaires pourrait être obtenue, comme nous l'avons fait antérieurement à propos des dérivés dihalogénés 1-2 de l'éthane, en recherchant si toutes les fréquences observées se retrouvent à la fois dans le spectre d'absorption et dans celui de diffusion. En effet, s'il existe un centre de symétrie, les six modes de vibration de la forme « en cuvette » doivent apparaître dans les deux phénomènes, alors que, pour la forme « en chaise », ω'_1, ω'_2, ω'_3 sont actifs seulement dans la diffusion, et ω'_4, ω'_5, ω'_6 seulement dans l'absorption. Malheureusement, avec les esters, que nous avons étudiés ici, tous les modes de vibration sont permis dans l'absorption et dans la diffusion. Nous rappelons cependant que, dans un travail antérieur [11], nous avons signalé, pour les oxalates de méthyle et d'éthyle, l'alternance de certaines

(1) En appliquant une méthode d'analyse analogue, on peut obtenir l'interprétation du spectre de molécules ramenées à un type à quatre masses vibrantes. Par exemple, le spectre du butène 1-2, donné dans l'effet Raman d'abord par Bourguel, puis complété par Kohlrausch et Stockmair, s'interprète d'une façon très voisine de celui du formiate de méthyle (la vibration propre correspondante se plaçant vers 1640 au lieu de 1730 cm⁻¹ environ), avec une liaison C=C, à la place de la liaison C=O. Nous avions déjà montré antérieurement, avec R. Delaby [10], que les dérivés du type allyle CH^2=CH—CH^2—X donnent lieu à un spectre qui ne s'explique qu'en admettant l'existence de deux formes moléculaires, avec cinq vibrations de valence distinctes au total. Les fréquences du butène 1-2 rappellent d'une façon assez nette celles du formiate de méthyle.

fréquences, qui indique, d'une manière nette, la présence d'un centre de symétrie, pour l'une des formes et la concordance d'autres fréquences, qui résulte de ce que l'autre forme possède une symétrie moindre — ces résultats étant entièrement d'accord avec la théorie que nous développons ici.

Formiates. — Pour tous les formiates, nous n'avons pu observer la fréquence de déformation qui tombe près de 620 cm^{-1}, alors que les spectres de diffusion ne donnent aucun doute sur son existence. Les régularités près de 750, 1030, 1160 et 1730 cm^{-1} s'expliquent par des vibrations analogues à celles du formiate de méthyle. Pour celles de 830 et 920 cm^{-1} environ, on constate que le nombre des fréquences observées, par absorption ou par diffusion, augmente généralement avec l'allongement de la chaîne carbonée. Cette remarque constitue une justification de notre interprétation des modes de vibration ω_2 et ω'_2 et de notre remarque que l'oxygène « simplement lié » se comportait comme un atome de carbone, du point de vue des vibrations de chaîne. On peut indiquer que, pour le formiate de méthyle, la bande infrarouge de 836 cm^{-1} est faible, et qu'elle ne semble pas se retrouver dans le spectre Raman : l'explication serait, à notre sens, que la forme moléculaire correspondante existerait en proportion moindre que l'autre. Au contraire, en s'élevant dans la série, on retrouve, dans la même région, des raies Raman ou des bandes infrarouges fortes.

Acétates. — La fréquence de déformation vers 610 cm^{-1} apparaît ici dans tous les spectres d'absorption. Elle est accompagnée, dans la même région, par une autre bande forte que nous devons considérer comme l'analogue de la vibration antisymétrique de déformation ω_5. Il apparaît donc, relativement aux formiates, une diminution notable de fréquence. Lorsque nous avons étudié les formiates et les acétates métalliques, nous avons observé également le même résultat.

Le spectre de diffusion indique souvent la présence de raies faibles entre 490 et 510 cm^{-1} : nous pensons, d'après les calculs donnés plus haut, qu'il peut s'agir d'une vibration analogue à ω'_5. Dans tous les spectres de diffusion, on retrouve également une raie voisine de 300-325 cm^{-1} qui correspond probablement à la vibration de déformation analogue à ω_3.

Pour les régularités dans la région de 840 et de 950 cm^{-1}, on peut transposer ici ce que nous avons dit à propos des formiates. Mais nous voulons attirer l'attention sur une forte bande d'absorption, qui se trouve dans les spectres de tous les acétates, possédant une chaîne assez longue sans ramifications, et qui se déplace régulièrement vers de plus basses fréquences de 790 à 725 cm^{-1} environ (pour les formiates, l'identification n'était pas aussi nette, car la vibration ω_5 venait se superposer dans cette région). S'il s'agit de termes ramifiés (isobutyle, isoamyle), il n'existe, entre 700 et 800 cm^{-1}, que de très faibles maxima d'absorption. Nous avons eu déjà souvent l'occasion d'attirer l'attention sur les services que peut donner cette région pour déterminer, au moins approximativement, le degré de ramification de la chaîne carbonée (carbures, alcools, aldéhydes. etc.).

Paranjpe et Savanur [6] ont étudié le déplacement, pour les acétates, d'une suite vers 840 cm^{-1} avec l'allongement de la chaîne (les variations de fréquence sont beaucoup plus faibles que dans la suite précédemment considérée). Ces auteurs ont montré que l'explication s'obtenaït en considérant la variation de la masse réduite de la chaîne. On pouvait alors, en première approximation, considérer cette suite comme représenant une vibration

$$(CH^3{-}COO) \rightleftharpoons (C^n H^{2n+1}).$$

Nos mesures indiquent que cette explication semble également valable pour d'autres séries d'éthers-sels, mais en tenant compte qu'il peut y avoir, avec l'allongement de la chaîne, non pas une, mais plusieurs suites de fréquences provenant d'une vibration schématique de cette nature.

Propionates, butyrates, valérianates. — Il n'est pas possible d'entrer ici dans l'examen détaillé des spectres, qui se compliquent singulièrement, à mesure que l'on s'élève dans la série. Les régularités, que nous avons signalées en débutant, s'interprètent d'une manière analogue à ce que nous venons de voir pour les formiates et les acétates. On remarquera cependant que les fréquences, qui caractérisent le groupement O=C—O considéré, en première approximation comme séparé du reste de la molécule, ne subissent, relativement aux valeurs données pour les acétates, que des changements peu importants (sauf la suite attribuée à ω_4, qui revient à des valeurs voisines de celles qu'elle possédait pour les formiates).

On peut indiquer, en passant, que les fréquences de déformation, aux environs de 600 et de 630 cm^{-1}, sont généralement bien marquées dans le premier terme de chaque série (propionate, butyrate ou valérianate de méthyle), et que, pour les termes plus élevés, les bandes infrarouges s'estompent au point que nous avons dû les omettre dans les tableaux. En ce qui concerne la fréquence due à un mode analogue à ω_5, l'allongement de la chaîne peut, en effet, empêcher le mouvement d'antirotation des deux parties de la molécule. Pour l'autre fréquence (ω'_3), elle continue à apparaître dans les spectres de diffusion : ce qui est normal, car les fréquences symétriques donnent généralement lieu à des raies Raman fortes et à des bandes infrarouges plus faibles.

VI. *a.* Nous comparerons maintenant *la structure et les vibrations propres, que nous trouvons ainsi pour le groupement carboxyle dans les éthers-sels aliphatiques*, avec les conclusions que nous avons

déterminées avec Cl. Duval et Mme F. Douvillé [7], pour des sels métalliques. Nous avons montré que, dans ce dernier cas, il y a équivalence entre les liaisons de l'atome de carbone et les atomes d'oxygène qui lui sont reliés. La force qui s'exerce entre l'atome de carbone et chacun des atomes d'oxygène, se place ainsi, dans les sels métalliques, entre celle d'une liaison « simple » et celle d'une liaison « double ». Il en résulte que, si l'on recherche les vibrations d'un modèle angulaire O—C—O (*fig.* 8), on trouve deux vibrations de valence ν_1 et ν_2, symétrique et antisymétrique, comprises entre 1350 et 1550 cm^{-1} environ, avec un angle entre 110 et 130°, qui est donc généralement supérieur à l'angle du tétraèdre régulier. La principale nouveauté de notre travail antérieur avait été également la fixation, vers 850 cm^{-1}, de la vibration de déformation ν_3 du groupement carboxyle (dans les sels métalliques), alors que l'on pensait qu'elle se plaçait beaucoup plus bas dans l'échelle des fréquences, (comme on le croyait aussi pour le groupement NO^2, qui est exactement comparable au groupement carboxyle symétrique).

Si l'on vient maintenant, en passant aux éthers-sels, à créer une dissymétrie entre les liaisons des atomes d'oxygène, reliés à l'atome de carbone, ce que l'on représente schématiquement par les notations habituelles C=O, C—O, l'analyse précédente montre que l'une des fréquences de valence s'élève jusque 1730 cm^{-1} environ, alors que l'autre fréquence de valence s'abaisse soit vers 1150-1250, soit vers 1020 cm^{-1}, suivant la forme moléculaire considérée. Ce résultat était à prévoir intuitivement, mais les calculs précédents ont, au moins, le bon effet de montrer l'existence d'une concordance non pas qualitative, mais quantitative.

Quant à la fréquence de déformation symétrique du groupement carboxyle, elle éprouve aussi des changements de fréquence, en considérant successivement le modèle COO, symétrique dans les sels métalliques et dissymétrique dans les éthers-sels. De 850 cm^{-1} environ, elle passe à 600 cm^{-1} environ dans l'une des formes moléculaires et, dans l'autre forme, elle s'abaisse jusqu'à 330 cm^{-1}. Il était naturellement impossible de prévoir ce résultat, sans effectuer la discussion précédente.

b. Relativement aux « vibrations de groupe », c'est-à-dire à celles qui dépendent non plus seulement du groupement carboxyle, mais encore de tout ce qu'il y a dans la molécule, nous examinerons rapidement les modifications qui se présentent dans les spectres, quand on passe des sels métalliques aux éthers-sels aliphatiques.

Pour la vibration antisymétrique de déformation ω_5, qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre catégorie de substances, on retrouve, dans le cas des formiates et des acétates, des fréquences du même ordre vers 750 et 630 cm^{-1} respectivement. Ce résultat indique que les constantes de déformation et les angles de valence sont du même ordre dans les sels métalliques et, pour l'une des formes moléculaires des éthers-sels. Pour l'autre forme, les valeurs doivent être un peu différentes. Dans tous les cas, il faut noter, comme l'on pouvait s'y attendre d'ailleurs, que les forces de liaison de valence du groupement carboxyle ne jouent qu'un rôle secondaire pour cette vibration.

Un autre mode de vibration particulièrement intéressant est celui qui se représente schématiquement par ω_2 et ω'_2. Nous avons montré, dans notre précédent travail, que l'on pouvait comparer les spectres des sels métalliques, de formule générale

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!C\text{—}R$$

(R représentant une chaîne carbonée) avec ceux de composés X—R (X correspondant à des substituants variés CH^3, NH^2, . . ., Cl, Br, I), et que les fréquences des sels métalliques se plaçaient sensiblement entre celles des dérivés chlorés et bromés. Ici, avec les éthers-sels, les conditions se trouvent entièrement modifiées. Il est facile de s'en rendre compte avec les acétates, par exemple. *Le groupement carboxyle, dans les éthers-sels, est, spectroscopiquement parlant, équivalent à un substituant léger* (OH, NH^2, CH^3). C'est pourquoi, avec les acétates (esters) par exemple, nous trouvons, avec l'allongement de la chaîne, une multiplication des fréquences dans la région entre 800 et 960 cm^{-1}, suivant la forme moléculaire considérée. Au contraire, avec les acétates métalliques, c'était vers 640-650 cm^{-1} qu'il fallait chercher la vibration correspondante. La justification de ces vues se fait entre autres, d'une manière fort probante avec l'acétate d'isopropyle, en raison de la simplicité du spectre de comparaison donné par les termes C^3H^7—X (iso). Pour des substituants légers, en effet, les trois vibrations de valence de la chaîne se placent vers 820, 950 et 1120 cm^{-1}. Avec l'acétate d'isopropyle, la première donne lieu à deux vibrations distinctes à 813 et 881 cm^{-1}, à cause des deux formes moléculaires possibles. La dernière bande vers 1110 cm^{-1} est seule, dans la série des acétates, à posséder une grande intensité dans cette région spectrale, ce qui indique bien que les vibrations du groupement isopropyle se conservent approximativement dans l'éther-sel.

On pourrait objecter à l'interprétation précédente que, dans la région de 600 à 640 cm^{-1}, les acétates aliphatiques possèdent, comme nous l'avons dit, deux bandes fortes, et que l'une au moins d'entre elles pourrait rappeler la vibration ω_2, que les acétates métalliques possèdent en cet endroit. S'il en était ainsi, c'est-à-dire si le groupement carboxyle, dans les éthers-sels, devait être l'équivalent, au point de de vue des vibrations, d'un atome lourd, on ne devrait pas trouver, pour l'acétate d'isopropyle, de bandes dans cette région, ou au moins une seule

bande (ω_5), car, d'après la comparaison avec les termes analogues C^3H^7—X (iso), il n'y a pas de vibration ω_2 correspondante dans cette région pour des substituants lourds.

Nous admettrons donc que, spectroscopiquement parlant, nous pouvons, en première approximation, comparer les spectres des éthers-sels aliphatiques avec ceux des composés possédant des chaînes carbonées analogues, et des substituants X légers. Il est impossible d'entrer ici dans des détails, en raison en particulier de la complexité des spectres, dès que le nombre des atomes de carbone croît, mais on obtient des résultats fort intéressants en utilisant, par exemple, les tableaux que nous avons donnés dans d'autres publications pour les vibrations de valence des composés du type C^nH^{2n+1}—X.

VI. *En résumé*, cette rapide analyse montre que les éthers-sels aliphatiques existent très probablement sous deux formes moléculaires. Pour le formiate de méthyle, on peut arriver à attribuer les fréquences observées à des modes de vibration déterminés. Par analogie, dans les spectres des autres éthers-sels, on peut distinguer, parmi les fréquences mesurées, celles qui se rapportent à la chaîne carbonée et celles qui caractérisent le groupement carboxyle. Celui-ci, comme on l'a vu, possède une structure et, par suite, des fréquences propres très différentes dans les éthers-sels et dans les sels métalliques des mêmes acides. Dans le premier cas, on doit admettre l'existence d'une formule $C\langle{}^{/\!/O}_{\backslash O}$, analogue à celle que l'on indique généralement, alors que, dans le deuxième, il y a équivalence entre les liaisons des deux atomes d'oxygène rattachés à l'atome de carbone.

Nous remercions M. le Professeur J. Cabannes pour l'important matériel qu'il a bien voulu mettre à notre disposition, ainsi que pour tout l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner et les suggestions relatives à l'interprétation des résultats, qu'il nous a indiquées. Nous ne saurions aussi oublier le concours de Mlle Delay pour l'obtention d'un certain nombre de spectres.

Manuscrit reçu le 16 juillet 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] R. Titeica, *Thèse*, Paris, 1933.
[2] W. W. Coblentz, *Carnegie Inst. Publ.*, n° **35**, Washington, D. C., 1905.
[3] W. Weniger, *Phys. Rev.*, 1910, **31**, p. 388.
[4] J. Lecomte, *Thèse*, Paris, 1924; *Traité de Chimie organique* (Grignard et Baud), 1936, **2**, p. 143.
[5] J. Lecomte, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1011. — P. Lambert et J. Lecomte, *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **189**, p. 155; *Ann. Comb. liquides*, 1931, n° **6**, p. 1001; *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, p. 331; 1938, **10**, p. 503; *Publ. sci. et techn. Ministère de l'Air* (Paris, Gauthier-Villars), 1933, n° **34**; 1939, n° **142**.
[6] G. R. Paranjpe et K. S. Savanur, *Indian J. Phys.*, 1934, **8**, p. 503.
[7] Cl. Duval, J. Lecomte et Mme F. Douvillé, *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, p. 5.
[8] J. Lecomte et J.-P. Mathieu, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 721; *J. Chim. Phys.*, 1942, **39**, p. 57.
[9] F. Trenkler, *Phys. Z.*, 1935, **36**, p. 423.
[10] R. Delaby et J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, 1937, **4**, p. 738 et 1007.
[11] Mme F. Douvillé, Cl. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, 1942, **8**, p. 548.

ANALOGIE ENTRE UN PROBLÈME DE STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET UN PROBLÈME D'ÉLECTROTECHNIQUE

Par MAURICE PARODI et FRANÇOIS RAYMOND.

Sommaire. — Dans ce travail, on montre l'analogie que présente le problème de la détermination des fréquences propres de vibration de certains carbures cycliques avec celui du calcul des fréquences propres de l'ensemble formé par l'induit d'un alternateur au repos branché sur un système à n phases non séparées.

Nous nous proposons de donner une méthode de calcul des fréquences propres de quelques carbures cycliques et de montrer l'analogie que présente ce problème avec celui de la détermination des fréquences propres de l'induit d'un alternateur au repos branché sur un système à n phases non séparées.

1. **Problème de structure moléculaire**. — Nous allons calculer les fréquences propres de quelques mouvements de vibration du cyclopentane, du cyclohexane et du cycloheptane; les molécules de cyclopentane et de cycloheptane sont planes; conformément aux travaux récents de Langseth et Bak [1]; nous adoptons une structure analogue pour le cyclohexane; les atomes de carbone sont donc disposés aux sommets d'un polygone régulier.

Cherchons tout d'abord à établir une formule générale donnant les fréquences propres d'un système comprenant n atomes de carbone disposés comme il vient d'être dit.

La méthode de calcul est analogue à celle que nous avons utilisée dans diverses études de même nature [2] : tous les radicaux ayant des masses égales, nous les remplaçons par des particules matérielles de même masse m, disposées aux sommets d'un polygone régulier; nous supposons les constantes de liaison identiques et de valeur commune k; nous désignons par θ le complément de l'angle de deux valences consécutives et nous prenons comme variables les variations de longueur l_i des liaisons (*fig.* 1). Les équations du mouvement sont alors écrites en considérant l'énergie potentielle comme provenant uniquement de ces variations.

Pour un modèle à n masses, on obtient le système d'équations

$$k(l_1 - l_n\cos\theta) + ml''_1 + k(l_1 - l_2\cos\theta) = 0,$$
$$k(l_2 - l_1\cos\theta) + ml''_2 + k(l_2 - l_3\cos\theta) = 0,$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$
$$k(l_n - l_{n-1}\cos\theta) + ml''_n + k(l_n - l_1\cos\theta) = 0.$$

En supposant les solutions de la forme $l_k = A_k \cos\omega t$, on est conduit à résoudre le système d'équations homogènes

$$-kA_n\cos\theta + (2k - m\omega^2)A_1 - kA_2\cos\theta = 0,$$
$$-kA_1\cos\theta + (2k - m\omega^2)A_2 - kA_3\cos\theta = 0,$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$
$$-kA_{n-1}\cos\theta + (2k - m\omega^2)A_n - kA_1\cos\theta = 0.$$

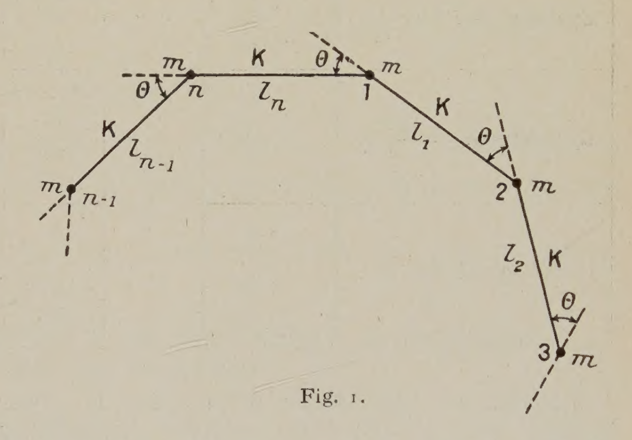


Fig. 1.

Faisons le changement de variable

$$x = -\frac{2k - m\omega^2}{k\cos\theta}.$$

La recherche des fréquences propres revient à résoudre l'équation de degré n en x

$$\Delta_n = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

On peut montrer que les racines de cette équation sont [3]

$$x = -2, \qquad x_p = -2\cos\frac{2p\pi}{n}, \qquad p = 1, 2, \dots \quad (n-1).$$

En posant

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{2k}{m}},$$

les fréquences propres s'écrivent

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 - \cos\theta}$$

et

$$\nu_p = \nu_0 \sqrt{1 - \cos\theta \cos\frac{2p\pi}{n}}, \qquad p = 1, 2, \ldots \quad (n-1).$$

ν_0 étant la fréquence de vibration afférente à la liaison CH_2—CH_2; elle sera prise égale à 919 cm^{-1} [2].

Nous avons appliqué ces formules au cas du cyclopentane, du cyclohexane et du cycloheptane; le tableau suivant permet de comparer les résultats du calcul aux données expérimentales.

Composé.	Fréquences (cm^{-1}) calculées.	observées [4]. I. R.	observées [4]. R.
Cyclopentane $\theta = \frac{2\pi}{5}$..	770	–	–
	ν_1 880	–	889
	1020	–	1032
Cyclohexane $\theta = \frac{2\pi}{6}$...	650	654	–
	ν_1 798	–	801
	1027	1021	1028
	1130	–	1158
Cycloheptane $\theta = \frac{2\pi}{7}$..	567	–	–
	ν_1 722	–	729
	980	–	1005
	1150	–	1165

L'accord est satisfaisant, même pour le cycloheptane dont l'angle entre valences consécutives diffère notablement de celui du tétraèdre des atomes de carbone.

Nous pouvons remarquer, de plus, que parmi les fréquences calculées, celles marquées ν_1 satisfont approximativement à la relation empirique de Canals, Godchot et Cauquil [5]; $n\nu_1^2$ = const.; il est facile de justifier ce résultat.

On a, d'une façon générale,

$$\nu_1 = 919 \sqrt{1 - \cos^2\frac{2\pi}{n}},$$

il vient

$$n\nu_1^2 = \overline{919}^2 \left(1 - \cos^2\frac{2\pi}{n}\right) n.$$

Considérons la fonction

$$y = n\left(1 - \cos^2\frac{2\pi}{n}\right),$$

sa dérivée est

$$y' = \sin\frac{2\pi}{n}\left[\sin\frac{2\pi}{n} - \frac{4\pi}{n}\cos\frac{2\pi}{n}\right].$$

Elle s'annule pour

$$\operatorname{tg}\frac{2\pi}{n} = \frac{4\pi}{n}.$$

Ceci veut

$$n = 5{,}37.$$

Pour cette valeur de n, y passe par un extremum; il n'est donc pas étonnant que, pour les valeurs de n voisines de 5,37, cas des composés étudiés, le produit $n\nu_1^2$ varie peu.

2. **Problème d'électrotechnique**. — On sait qu'un induit en étoile à n phases comportant des impédances identiques Z_2 et débitant sur n circuits identiques non séparés, d'impédances Z_1, peut être représenté schématiquement par la figure ci-après (*fig.* 2).

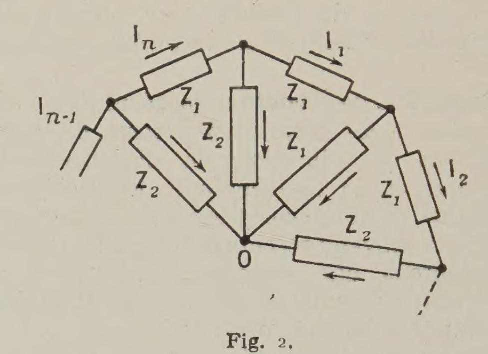


Fig. 2.

Nous nous proposons, dans le cas d'un induit au repos, les circuits inducteurs et amortisseurs étant supposés ouverts, de calculer les fréquences propres du système ainsi constitué.

En prenant pour inconnues les intensités des courants dans les impédances Z_1, les équations électriques du système à n phases s'écrivent

$$-Z_2 I_n + [Z_1 + 2Z_2] I_1 - Z_2 I_2 = 0,$$
$$-Z_2 I_1 + [Z_1 + 2Z_2] I_2 - Z_2 I_3 = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$-Z_2 I_{n-1} + [Z_1 + 2Z_2] I_n - Z_2 I_1 = 0.$$

En posant

$$2 + \frac{Z_1}{Z_2} = -x,$$

la recherche des fréquences propres du système conduit de nouveau à l'équation

$$\Delta_n = 0,$$

et l'analogie de ce problème avec celui des chaînes cycliques apparaît nettement.

Le système possédera donc n fréquences propres obtenues à partir du système d'équations

$$2 + \frac{Z_1}{Z_2} = 2, \qquad (1)$$

$$2 + \frac{Z_1}{Z_2} = 2 \cos \frac{2p\pi}{n}, \qquad p = 1, 2, \ldots \quad (n-1). \qquad (2)$$

Application. — Supposons que les impédances Z_2 soient des selfs pures et les impédances Z_1 des capacités pures; on a

$$Z_2 = L\omega i, \qquad Z_1 = -\frac{i}{C\omega}, \qquad \frac{Z_1}{Z_2} = -\frac{1}{CL\omega^2}.$$

La condition (1) donne

$$\nu = 0,$$

et la condition (2)

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2CL\left(1 - \cos\frac{2p\pi}{n}\right)}}, \qquad p = 1, 2, \ldots \quad (n-1).$$

Considérons maintenant un système triphasé; en dehors de la fréquence nulle, il vient

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2CL\left(1 - \cos\frac{2\pi}{3}\right)}},$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2CL\left(1 - \cos\frac{4\pi}{3}\right)}}.$$

Ces deux fréquences sont égales; leur valeur commune est

$$\nu_1 = \nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{3CL}}.$$

Ainsi le système ne possède qu'une seule fréquence propre non nulle; cette dernière est double, ce dont il faudra tenir compte si l'on étudie les régimes transitoires. Remarquons que, de plus, si l'on tenait compte de l'induction mutuelle M entre phases, le calcul se conduirait de la même façon; il faudrait seulement donner à Z_2 la forme $Z_2 = (L - M)\omega i$, où $(L - M)\omega$ est la réactance synchrone de la machine.

Remarque. — La même méthode de calcul s'appliquerait sans difficulté à un induit monté en polygone.

Manuscrit reçu le 13 août 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Langseth et Bak, *J. Chem. phys.*, 1940, **8**, p. 403.
[2] M. Parodi, *Journal de Physique*, 1941, **2**, p. 58; *Comptes rendus*, 1942, **215**, à paraître.
[1] F. Raymond, *Revue scientifique*, 1942, p. 215.
[4] Lambert et Lecomte, *Annales de Physique*, 1932, **18**, p. 329.
[5] Canals, Godchot et Cauquil, *Comptes rendus*, 1932, **194**, p. 1574.

I. — THÉORIE DU PHOTODICHROÏSME CONSÉCUTIF A UN CHANGEMENT DE COLORATION SOUS L'EFFET DE LA LUMIÈRE POLARISÉE

Par S. NIKITINE,
Docteur ès sciences. Chargé de recherches au C. N. R. S.

Sommaire. — Dans ce mémoire, on étudie le photodichroïsme pouvant apparaître lorsque le pâlissement d'une bande d'absorption sous l'effet de la lumière polarisée rectilignement est accompagné de l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption. On montre que, dans certains cas, un dichroïsme *positif* peut apparaître avec cette nouvelle bande. Cette théorie suggère des expériences nouvelles.

D'autre part, une tentative est faite pour appliquer cette théorie au photodichroïsme qui prend naissance quand un cristal de NaCl contenant des centres F est irradié avec de la lumière monochromatique polarisée rectilignement, absorbée par ces centres. Le dichroïsme *positif*, qui a été trouvé expérimentalement dans ce cas est attribué à l'apparition des centres F′, alors que le dichroïsme *négatif* est dû à la disparition des centres F. Une comparaison précise avec l'expérience sera faite ultérieurement. Mais on peut constater dès maintenant que la théorie décrit d'une façon satisfaisante les faits connus. En particulier, elle conduirait à la conclusion que quand un centre F est détruit en créant un centre F′, l'anisotropie de ce dernier est parallèle à celle du premier. Il serait donc improbable que les centres F′ soient formés loin des centres F dont ils proviennent. Cette discussion suggère elle aussi des expériences nouvelles qui sont en cours.

1. **Introduction.** — Dans une série de publications [1], j'ai étudié le photodichroïsme des milieux qui pâlissent sous l'effet de la lumière [2]. J'ai montré que ces recherches permettaient d'aborder dans certains cas l'étude des propriétés des résonateurs associés à l'absorption de la lumière (dichroïsme

moléculaire) et d'obtenir des données sur les résonateurs d'émission qui interviennent dans la fluorescence [3], [4]. Mais j'ai pu montrer d'autre part que la théorie proposée expliquait une partie des effets nombreux et compliqués, connus sous le nom d'effet Weigert [5], celle qui concerne les colorants qui pâlissent sous l'effet de la lumière. Mais un grand nombre de faits apparentés sont restés inexpliqués. La cause en est que les processus photochimiques, dont il faudrait tenir compte pour les expliquer, sont plus complexes que ceux qui interviennent dans le pâlissement simple d'un colorant.

Mais le succès de l'idée simple que j'ai proposée en 1937 pour expliquer le photodichroïsme des milieux qui pâlissent à l'insolation permet d'espérer que l'on pourra expliquer d'une façon assez analogue les phénomènes apparentés, accompagnés de transformations photochimiques plus compliquées. Je voudrais donc généraliser la théorie du photodichroïsme et suivre les conséquences des idées simples énoncées précédemment [1], dans des phénomènes photochimiques de complexité croissante. Nous verrons que cette généralisation permettra de prévoir des effets nouveaux, ou donnera un premier essai d'explication de phénomènes faisant intervenir des transformations photochimiques complexes connues, dont on aura tenu compte. Enfin, la comparaison des résultats de ces développements théoriques avec les résultats de l'étude expérimentale de certains phénomènes photochimiques encore mal connus pourra permettre de comprendre le mécanisme de ceux-ci.

2. **Changement de coloration sous l'effet de la lumière**. — Dans cette première étude, j'ai discuté le cas où un milieu changerait de couleur

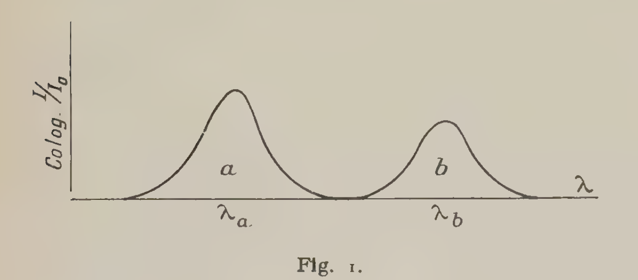


Fig. 1.

sous l'effet d'une insolation en lumière polarisée rectilignement. Schématisons les propriétés du milieu envisagé de la façon suivante. Supposons que N_0 molécules d'un corps A soient dispersées au hasard dans un milieu isotrope, solide et transparent, N_0 étant petit. Le corps possède une bande d'absorption a, λ_a étant la longueur d'onde correspondant au maximum de cette bande d'absorption (*fig.* 1). Sous l'effet de la lumière de longueur d'onde voisine de λ_a, la bande d'absorption pâlit progressivement. Le corps A se transforme en un autre corps B suivant le mécanisme schématique (¹)

$$A + h\frac{c}{\lambda_a} \rightarrow B. \tag{1}$$

Le corps B possède dans le milieu envisagé lui aussi une bande d'absorption b, λ_b étant la longueur d'onde correspondant au maximum de cette bande. En même temps que pâlit la bande a, apparaît la nouvelle bande d'absorption b. Le milieu change de coloration.

3. **Photodichroïsme dans la bande d'absorption** a. — Reprenons pour la bande a les hypothèses faites dans la théorie du photodichroïsme par pâlissement [1] qui s'applique sans modifications aux phénomènes observables dans cette bande d'absorption. Nous admettrons donc que deux états quantiques seulement interviennent dans l'absorption de la lumière par les molécules A, un état normal E_0 et un état activé E_1. Par absorption d'un quantum $\frac{h.c}{\lambda_a}$, la molécule passe à l'état E_1 et ensuite elle est transformée en molécule B, de sorte que le retour $E_1 \rightarrow E_0$ est impossible. D'autre part, les molécules A absorberont la lumière comme des résonateurs de Jablonski [6] r_a. Nous écrirons la probabilité d'absorption pour ce résonateur sous la forme

$$I_a(a_1\cos^2\theta_1 + a_2\cos^2\theta_2 + a_3\cos^2\theta_3), \tag{2}$$

où I_a est l'intensité de la lumière d'insolation (absorbée dans la bande a) supposée polarisée rectilignement, a_1, a_2, a_3 sont des coefficients qui caractérisent les probabilités d'absorption de chacun des trois oscillateurs électriques dont se compose le résonateur de Jablonski, et θ_1, θ_2, θ_3 sont les angles que ces oscillateurs font avec le vecteur électrique de la lumière d'insolation.

Dans ces hypothèses, le photodichroïsme qui apparaît dans la bande a à la suite d'une insolation en lumière polarisée rectilignement de longueur d'onde voisine de λ_a sera donné par les formules développées précédemment [1].

Supposons que l'insolation se fait suivant OZ, que le milieu étudié est une couche plane parallèle à OXY et que le vecteur électrique de la lumière d'insolation vibre parallèlement à OX. Posons, d'autre part,

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_a &= \frac{a_2}{a_1} = \frac{a_3}{a_1}, \qquad & B_a &= \frac{a_1 + 2a_2}{3}, \\ \sigma_a &= 3\,\frac{1-\varepsilon_a}{1+2\varepsilon_a}, \qquad & \eta_a &= 3\,\frac{\varepsilon_a}{1+2\varepsilon_a}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

et $\tau_a = I_a B_a t$, où t est le temps.

(¹) Pour être plus rigoureux, il faudrait écrire : $A + h\frac{c}{\lambda_a} \rightarrow A^*$, où A^* désigne la molécule A excitée, et ensuite représenter la réaction photochimique qui intéresse la molécule excitée; par exemple, on écrira : $A^* \rightarrow B + X + q$, en supposant que la réaction est une décomposition, et en désignant par q une énergie et par X un corps chimique.

On aura alors

$$
\left.
\begin{aligned}
K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_x &= \frac{e^{-\tau_a\eta_a}}{2\pi}\int_0^\pi\int_0^\pi e^{-\tau_a\sigma_a\sin^2\beta\cos^2\alpha}\\
&\quad\times[\sigma_a\sin^3\beta\cos^2\alpha+\eta_a\sin\beta]\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta,\\
K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_y &= \frac{e^{-\tau_a\eta_a}}{2\pi}\int_0^\pi\int_0^\pi e^{-\tau_a\sigma_a\sin^2\beta\cos^2\alpha}\\
&\quad\times[\sigma_a\sin^3\beta\sin^2\alpha+\eta_a\sin\beta]\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta,
\end{aligned}
\right\} \quad (4)
$$

où K^0_x et K^0_y sont les coefficients d'absorption du milieu pour une radiation dont le vecteur électrique vibre suivant OX ou OY respectivement, coefficients que l'on a divisés par K^0, leur valeur commune quand $\tau_a = 0$. Les angles α et β définissent la position de l'oscillateur 1 du résonateur de Jablonski, comme l'indique la figure 2.

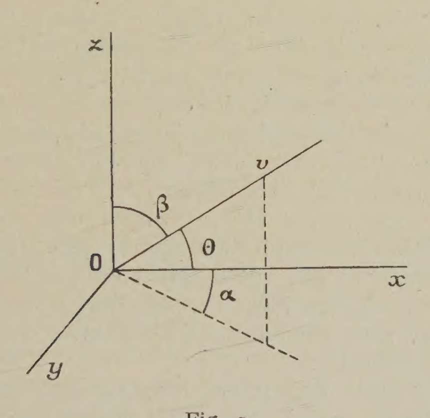


Fig. 2.

A partir de ces formules, on calcule les quantités

$$
\left.
\begin{aligned}
\Delta(\varepsilon_a, \tau_a)^0 &= K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_x - K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_y,\\
\Pi(\varepsilon_a, \tau_a)^0 &= \frac{1}{2}[K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_x + K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_y],\\
D(\varepsilon_a, \tau_a) &= \frac{K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_x - K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_y}{K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_x + K(\varepsilon_a, \tau_a)^0_y}
\end{aligned}
\right\} \quad (5)
$$

qui sont mesurables expérimentalement. Les intégrales (4) ont été calculées précédemment [1]. Les formules (5) et (4) résolvent complètement le problème pour la bande d'absorption *a*. Elles décrivent le phénomène en fonction d'une variable τ_a proportionnelle à $I_a t$ et d'un paramètre ε_a qui définit le dichroïsme de la molécule *A*, ou encore l'anisotropie du résonateur r_a.

4. **Conditions d'apparition de la bande d'absorption** *B*. — Étudions maintenant ce qui se passe lors de l'apparition de la nouvelle bande d'absorption *b* due à la formation de molécules *B*. Supposons que les molécules *B* absorbent la lumière, elles aussi, comme des résonateurs de Jablonski r_b et écrivons, comme pour les résonateurs r_a, la probabilité d'activation des résonateurs r_b sous la forme

$$
I_b(b_1\cos^2\psi_1 + b_2\cos^2\psi_2 + b_3\cos^2\psi_3); \quad (6)
$$

définissons de même les quantités

$$
\left.
\begin{aligned}
\varepsilon_b &= \frac{b_2}{b_1} = \frac{b_3}{b_1}, & B_b &= \frac{b_1+2b_2}{3},\\
\sigma_b &= 3\,\frac{1-\varepsilon_b}{1+2\varepsilon_b}, & \eta_b &= 3\,\frac{\varepsilon_b}{1+2\varepsilon_b}.
\end{aligned}
\right\} \quad (7)
$$

L'anisotropie du milieu pour les longueurs d'onde absorbées par la bande d'absorption *b* dépend essentiellement de la disposition du résonateur r_b par rapport à la position du résonateur r_a avant que celui-ci ne soit détruit. Plusieurs cas peuvent se présenter.

a. La molécule *B* est formée dans une position quelconque dans le milieu solide environnant la molécule *A* et le résonateur r_b est orienté au hasard par rapport au résonateur r_a détruit. Dans ce cas, il n'y a pas lieu de s'attendre à l'apparition d'une anisotropie dans la bande *b*. Mais nous étudierons tout de même ce cas dans une prochaine publication, car il paraît présenter de l'intérêt pour l'interprétation de certaines expériences de W. Kuhn [7] d'une part et de T. Kondo [8] d'autre part.

b. Mais, dans d'autres réactions, la molécule *B* se distinguera peu de la molécule *A* dont elle dérive. La réaction (1) aura pour suite de changer la position, dans le spectre, de la bande d'absorption *a* (qui devient alors la bande *b*) sans changer notablement la structure de la molécule. Le résonateur r_b pourra être alors par exemple parallèle à r_a, ou former avec la direction qu'avait r_a un angle bien déterminé. Mais cette dernière hypothèse paraît moins probable; examinons donc le cas où r_b est parallèle à r_a.

5. **Théorie du dichroïsme dans la bande** *b*. — Le calcul montre que le nombre de résonateurs r_b qui, après une insolation dans la bande *a* en lumière polarisée rectilignement et caractérisée par l'excitation $I_a.t$, ont été créés à partir des résonateurs r_a, et dont l'orientation est définie par des angles compris entre α et $\alpha + \mathrm{d}\alpha$ et β et $\beta + \mathrm{d}\beta$, est

$$
\mathrm{d}N_b = \frac{N_0}{2\pi}\left[1 - e^{-\tau_a(\sigma_a\sin^2\beta\cos^2\alpha+\eta_a)}\right]\sin\beta\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta. \quad (8)
$$

Les coefficients d'absorption dans la bande *b* sont alors

$$
\left.
\begin{aligned}
K_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a)_x &= \frac{K_b^\infty}{2\pi}\int_0^\pi\int_0^\pi\left[1 - e^{-\tau_a(\sigma_a\sin^2\beta\cos^2\alpha+\eta_a)}\right]\\
&\quad\times[\sigma_b\sin^3\beta\cos^2\alpha+\eta_b\sin\beta]\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta,\\
K_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a)_y &= \frac{K_b^\infty}{2\pi}\int_0^\pi\int_0^\pi\left[1 - e^{-\tau_a(\sigma_a\sin^2\beta\cos^2\alpha+\eta_a)}\right]\\
&\quad\times[\sigma_b\sin^3\beta\sin^2\alpha+\eta_b\sin\beta]\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta,
\end{aligned}
\right\} \quad (9)
$$

où K_b^∞ est la valeur commune de K_{b_x} et K_{b_y} pour $\tau_a = \infty$.

On en déduit pour le dichroïsme l'expression suivante

$$\Delta_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a) = -\frac{K_b^\infty}{2\pi}\int_0^\pi\int_0^\pi e^{-\tau_a(\sigma_a \sin^2\beta\cos^2\alpha+\eta_a)} \times \sigma_b \sin^3\beta\cos 2\alpha \, d\alpha \, d\beta, \quad (10)$$

car l'intégrale

$$\int_0^\pi\int_0^\pi \sin^3\beta\cos 2\alpha \, d\alpha \, d\beta = 0.$$

L'intégrale (10) peut s'écrire encore

$$\Delta_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a) = -\frac{K_b^\infty}{2\pi}\frac{\sigma_b}{\sigma_a}\int_0^\pi\int_0^\pi \sigma_a e^{-\tau_a(\sigma_a \sin^2\beta\cos^2\alpha+\eta_a)}, \times \sin^3\beta\cos 2\alpha \, d\alpha \, d\beta,$$

ou encore

$$\Delta_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a) = -K_b^\infty \frac{\sigma_b}{\sigma_a}\Delta_a^0(\varepsilon_a, \tau_a), \quad (10_a)$$

où $\Delta_a^0(\varepsilon_a, \tau_a)$ est le dichroïsme dans la bande a, et enfin, en introduisant la quantité

$$\Delta_b^\infty(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a) = \frac{\Delta_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a)}{K_b^\infty},$$

on a

$$\Delta_b^\infty(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a) = -\frac{\sigma_b}{\sigma_a}\Delta_a^0(\varepsilon_a, \tau_a). \quad (11)$$

Ainsi, le dichroïsme qui accompagne l'apparition de la bande b est, à un facteur près, formellement identique au dichroïsme qui apparaît par pâlissement de la bande a, mais, dans le cas étudié, il est de signe contraire, c'est-à-dire *positif*.

6. Le calcul de $K_x + K_y$ conduit à des résultats un peu moins simples. Rappelons que, pour la bande a, cette quantité peut être mise sous la forme

$$\frac{1}{2}(K_x^0 + K_y^0) = \Pi^0(\varepsilon_a, \tau_a) = e^{-\tau_a\eta_a}\Pi^0(\omega_a)\left[1 - \frac{\eta_a}{3}D(\omega_a)\right],$$

où l'on a posé $\sigma_a \times \tau_a = \omega_a$ et où les quantités Π et D dans la partie de droite de l'égalité sont relatives à un résonateur linéaire ($\varepsilon = 0$), mais dans lesquelles on a remplacé la variable τ par la variable ω_a. Pour la bande b, on a

$$\Pi_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a)_b = K_b^\infty\left\{1 - e^{-\tau_a\eta_a}\left[\Pi^0(\omega_a) - \frac{\eta_b}{6}\Delta^0(\omega_a)\right]\right\}. \quad (12)$$

Cette quantité est égale à 0 pour $\tau = 0$ et tend vers K_b^∞ quand τ tend vers ∞.

Enfin, les intégrales (10) permettent de calculer la quantité

$$\left(\frac{K_x - K_y}{K_x + K_y}\right)_b = D_b(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a)_b \quad (13)$$

$$= -\frac{\frac{\sigma_b}{\sigma_a}\Delta_a^0(\varepsilon_a, \tau_a)}{\left\{1 - e^{-\tau_a\eta_a}\left[\Pi^0(\omega_a) - \frac{\eta_b}{6}\Delta^0(\omega_a)\right]\right\}}.$$

7. **Discussion des formules obtenues.** — Les formules (11), (12), (13) résolvent le problème de l'apparition du photodichroïsme par coloration, dans le cas des hypothèses particulières envisagées. Le phénomène prévu par la théorie n'a pas été encore observé sous cette forme simple. Mais nous verrons, dans ce qui suit, que des expériences, qui conduisent à des résultats un peu plus compliqués, pourront être expliquées, en première approximation, par un mécanisme analogue à celui qui vient d'être étudié. D'autre part, il est très probable que, sous sa forme simple, ce phénomène pourra être retrouvé expérimentalement en s'adressant à des substances photochimiques appropriées. Mais il y a lieu de noter que la condition de parallélisme de r_a et r_b diminue la possibilité d'observer le phénomène tel qu'il a été étudié.

Il faut résumer le résultat de cette étude théorique de la façon suivante : le dichroïsme peut ne pas apparaître dans la bande d'absorption b (hypothèse a); s'il apparaît (hypothèse b), *il peut être positif* si r_b est parallèle à r_a (mais si r_b est perpendiculaire à r_a, il serait encore négatif). Cette théorie de l'apparition d'un dichroïsme positif est importante, car des expériences très spéciales ont conduit à l'observation de photodichroïsmes positifs [5], [9]. Elle permettrait donc d'expliquer ces phénomènes et les ramènerait aux idées simples développées précédemment, sans introduire d'hypothèses fondamentales nouvelles [1].

Mais j'avais également montré, précédemment ([2], première note), que l'on pouvait obtenir un dichroïsme *positif* « par pâlissement indirect ». Ce mécanisme d'apparition d'un dichroïsme *positif* dans une bande d'absorption b' se rapporte au cas où cette bande pâlit en même temps que l'on fait pâlir sous l'effet de la lumière polarisée une autre bande d'absorption du même corps, la lumière d'insolation n'étant absorbée que dans cette deuxième bande a', et les résonateurs r_a et r_b étant perpendiculaires. D'après les données de la fluorescence, ce mécanisme d'apparition de dichroïsme positif devrait être observé après insolation de gels colorés avec de l'éosine en lumière polarisée du proche ultraviolet. Cette expérience signalée à la Réunion de Fluorescence de Paris en mai 1939 n'a pas encore été réalisée. Les deux mécanismes d'apparition du dichroïsme positif sont essentiellement différents et ne doivent pas être confondus. Inversement, si l'on observe un dichroïsme positif, on peut être tenté de se demander si l'un des deux processus photochimiques que nous avons étudiés ne pourrait en être rendu responsable.

8. **Rôle du rendement de la réaction.** — En vue d'une application que nous discuterons plus loin, nous allons envisager maintenant un cas un peu plus compliqué. Nous allons supposer que lors de l'insolation avec de la lumière absorbée dans la

bande a, la réaction photochimique fournit en même temps un corps coloré B que nous avons déjà étudié et un corps incolore C.

Reprenons le raisonnement qui nous a servi dans une publication antérieure [1]. Soient N_a, N_b et N_c les nombres des centres absorbants A, B et C par unité de volume et N_0 leur somme. On a

$$-\,dN_a = dN_b + dN_c.$$

Nous admettrons que

$$dN_b = B_b N_a I\,dt,$$
$$dN_c = B_c N_a I\,dt.$$

On en déduit tout de suite, en posant $\rho = \frac{B_c}{B_b}$,

$$N_b = \frac{N_0}{1+\rho}\left[1 - e^{-(B_b+B_c)It}\right]. \qquad (14)$$

Notons que ρ est indépendant des angles α et β. Il en résulte que, dans le cas étudié, l'équation (8) serait simplement à multiplier par le facteur constant $\frac{1}{1+\rho}$, alors que l'exposant serait $-(B_c + B_b)It$ au lieu de $-B_bIt$.

9. **Rappel des propriétés photochimiques des cristaux d'halogénures alcalins.** — Nous nous proposons d'appliquer les considérations théoriques développées ci-dessus aux cristaux d'halogénures alcalins, mais il paraît nécessaire de rappeler d'abord les propriétés photochimiques de ces cristaux [9]. Ils sont transparents à l'état pur dans un domaine spectral allant de l'infrarouge lointain (rayons restants) à l'ultraviolet de Schumann. Mais, par différents traitements, en particulier sous l'effet de rayons γ, X ou ultraviolets (région de Schumann), ils se colorent et présentent alors une bande d'absorption étroite dans le visible. La position de cette bande dépend du corps en question et de sa température. On attribue cette bande à l'apparition de « centres colorés F », dont la nature est encore discutée. Mais cette bande d'absorption disparaît elle-même sous l'effet de la lumière qu'elle absorbe. Les centres F sont en partie détruits, redevenant incolores, en partie ils forment des nouveaux centres colorés appelés F', lesquels donnent lieu à une nouvelle bande d'absorption décalée par rapport à la première vers les grandes longueurs d'onde. Les deux bandes peuvent être séparées à basses températures; à la température ordinaire, elles se superposent assez étroitement. La proportion des centres F qui se transforment en centres F' (ou qui redeviennent incolores sous l'effet de la lumière) semble être variable avec la température et la trempe du cristal. Les centres F' sont eux aussi instables à la lumière qu'ils absorbent et se transforment en centres F. Les transformations F → F' et F' → F sont accompagnées d'effets photoélectriques.

J'ai été conduit [10] à observer le photodichroïsme dans des cristaux de NaCl contenant des centres F en les insolant avec de la lumière blanche polarisée rectilignement. On observe un dichroïsme *négatif* dans la région spectrale de la bande des centres F (qui pâlit) et un dichroïsme *positif* dans la région spectrale d'apparition de la bande des centres F'.

10. **Application de la théorie précédente aux cristaux des halogénures alcalins. Insolation en lumière monochromatique.** — Les hypothèses qui sont à la base de la théorie qui précède correspondent aux propriétés photochimiques des centres F. La comparaison entre l'expérience et la théorie ne pourra être faite, d'une façon complète, qu'après une étude expérimentale approfondie. Mais, dès maintenant, il semble possible de donner une explication qualitative du phénomène.

Nous allons, tout d'abord, appliquer la théorie au cas où l'insolation n'intéresse que la bande F. Ces conditions correspondraient pour le NaCl, par exemple, à une insolation dans le bleu et le violet, domaine spectral dans lequel pratiquement, seuls les centres F absorbent, les centres F' absorbant par contre surtout dans le rouge et l'orangé.

Dans ce cas, la théorie développée ci-dessus est directement applicable, à condition de tenir compte du fait que les bandes d'absorption a et b se superposent partiellement, c'est-à-dire d'ajouter les dichroïsmes et les coefficients d'absorption relatifs aux deux bandes. Le calcul montre alors que l'on a

$$\Delta_{a+b}(\varepsilon_a, \varepsilon_b, \tau_a) = \Delta_a^0(\varepsilon_a, \tau_a)\left[K_a^0 - K_b^\infty \frac{\sigma_b}{\sigma_a}\right]. \qquad (15)$$

Le crochet est indépendant du temps, il en résulte que, pour une longueur d'onde donnée par la relation

$$K_a^0(\lambda_0) = K_b^\infty(\lambda_0)\frac{\sigma_b}{\sigma_a}, \qquad (15_a)$$

le dichroïsme est nul pour tous les temps de pose.

Pour l'expression $\frac{1}{2}(K_x + K_y)$, on trouve

$$\Pi_{a+b} = K_b^\infty + (K_a^0 - K_b^\infty)\,e^{-\tau_a\eta_a}\,\Pi^0(\omega_a)$$
$$-\frac{1}{\sigma}(K_a^0\eta_a - K_b^\infty\eta_b)\,\Delta^0(\omega_a)\,e^{-\tau_a\eta_a}. \qquad (16)$$

11. **Discussion.** — Les formules (15) et (16) résolvent le problème de l'apparition du photodichroïsme des halogénures alcalins quand l'insolation est faite en lumière absorbée uniquement par les centres F. Une théorie très analogue serait valable pour une insolation n'intéressant que les centres F', si l'on avait réussi à produire un cristal ne contenant que ces centres. Mais il n'est pas certain que la condition b soit encore valable pour le passage F' → F. Nous attendrons des résultats expérimentaux plus nombreux pour discuter ce point.

Mais, dès maintenant, l'explication du photodichroïsme de NaCl donnée par cette théorie semble

très plausible. Le dichroïsme *négatif* est dû au pâlissement de la bande d'absorption F ; le dichroïsme *positif* accompagne l'*apparition* de la bande d'absorption F'. On doit en conclure que les centres F et F' sont « dichroïques » et que les axes principaux attribués à un centre F' sont parallèles à ceux du centre F dont il provient. Il serait alors improbable que le centre F' soit formé loin du centre F dont il provient [11]; les centres F' pourraient être, par exemple, des centres F ayant perdu un électron (le départ de l'électron produisant l'effet photoélectrique observé). Ces considérations apportent des éléments nouveaux à nos connaissances de ce sujet.

Enfin, il semble possible d'entreprendre l'étude quantitative du dichroïsme des centres F et F'. En effet, on peut mesurer K_a^0 et évaluer K_b^∞ avec une assez bonne précision. En appliquant la formule (15 *a*) le rapport $\left(\frac{K_a^0}{K_b^\infty}\right)_{\lambda_0}$ donne le rapport $\frac{\sigma_b}{\sigma_a}$, des anisotropies des centres F et F'. Si, d'autre part, les bandes d'absorption se séparent suffisamment pour que l'on puisse évaluer l'une de ces anisotropies séparément de l'autre (en supposant qu'elles sont indépendantes de la longueur d'onde), on en déduira la deuxième à partir de la première; on voit qu'une étude complète du dichroïsme des centres F et F' serait possible. Guidé par ces considérations, on peut donc espérer obtenir des résultats expérimentaux intéressants. Mais l'étude expérimentale, dont on a donné la théorie dans ce mémoire, présente quelques difficultés; en particulier, elle nécessite l'utilisation de sources très puissantes ou de durées d'insolation très longues. L'étude de ces conditions expérimentales est en cours.

Après cette discussion, il paraît utile de souligner les services que pourraient rendre des mesures de photodichroïsme dans l'étude de certaines réactions photochimiques en milieu solide ou dans des gels.

Dans une deuxième partie de ce mémoire, nous allons examiner le cas, beaucoup plus compliqué, mais qui conduit à des résultats intéressants, d'une insolation en lumière blanche de cristaux contenant des centres F et F'.

Manuscrit reçu le 13 août 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] S. Nikitine, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, p. 973; 1938, **206**, p. 1219; **207**, p. 331 et 462; 1939, **208**, p. 805; *Ann. de Phys.*, 1941, **15**, p. 276; *voir* aussi G. Ungar, *Zeits. phys. Chem.*, 1938, B, **38**, p. 427; *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 337.
[2] S. Nikitine, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 513 et 643.
[3] S. Nikitine, *C. R .Acad. Sc.*, 1941, **212**, p. 1142.
[4] S. Nikitine, *Helv. Phys. Acta* (sous presse).
[5] F. Weigert, *Verh. d. phys. Ges.*, 1919, **21**, p. 485; *Ann. der Phys.*, 1920, **63**, p. 681; pour la bibliographie, voir *Naturwissenschaften*, 1931, **19**, p. 969; *voir* aussi J. P. Mathieu, *Rev. Opt.*, 1930, **9**, p. 353 et L. Richard, *Rev. Opt.*, 1928, **7**, p. 477, ainsi qu'un très beau travail de A. E. Cameron et A. M. Taylor, *J.O.S.A.*, 1934, **24**, p. 316.
[6] A. Jablonski, *Zeits. J. Phys.*, 1935, **96**, p. 236.
[7] W. Kuhn et G. Erdoes, *Kolloïd-Zeits.*, 1935, **70**, p. 241.
[8] T. Kondo, *Zeits. f. Wiss. Phot.*, 1932, **31**, p. 153 et 167.
[9] W. Pohl, *Phys. Zeits.*, 1938, **39**, p. 36.
[10] S. Nikitine, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 213.
[11] H. Pick, *Ann. der Phys.*, 1939, **35**, p. 73.